

PUB-N0: JP407011391A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07011391 A

TITLE: HIGH STRENGTH MARTENSITIC STAINLESS STEEL EXCELLENT IN TOUGHNESS

PUBN-DATE: January 13, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
<u>HIROTSU, SADAQ</u>	
OHASHI, SEIICHI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NISSHIN STEEL CO LTD	

APPL-N0: JP05157464

APPL-DATE: June 28, 1993

INT-CL (IPC): C22C 38/00; C22C 38/52; C22C 38/58

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a precipitation hardening type martensitic stainless steel having high strength and excellent in toughness.

CONSTITUTION: This high strength martensitic stainless steel is one having a compsn. contg. 0.08% C, 0.5 to 2.0% Si, 3.0% Mn, 6.0 to 10.0% Ni, 12.0 to 16.0% Cr, 0.5% Cu, 1.0 to 3.0% Mo, 3.0 to 6.0% Co, 0.15 to 0.70% Ti, 0.015% N, 0.003% S and 0.30% Al, and in which D value defined by the formula (1) satisfies 2.60 and E value defined by the formula (2) satisfies 0.085-D=[Cr%+3.5(Ti%+Al%)+1.5(Si%+Mo%)]/[Ni%+0.3Cu%+0.65Mn%+10(C%+0.2Co%)]...(1) and E=[Si%Ti%]/Ni%...(2).

COPYRIGHT: (C)1995, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-11391

(43) 公開日 平成7年(1995)1月13日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 38/00	3 0 2 Z			
38/52				
38/58				

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平5-157464	(71) 出願人	000004581 日新製鋼株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番1号
(22) 出願日	平成5年(1993)6月28日	(72) 発明者	廣津 貞雄 山口県新南陽市野村南町4976番地 日新製 鋼株式会社鉄鋼研究所内
		(72) 発明者	大橋 誠一 山口県新南陽市野村南町4976番地 日新製 鋼株式会社鉄鋼研究所内
		(74) 代理人	弁理士 小倉 亘

(54) 【発明の名称】 靱性に優れた高強度マルテンサイト系ステンレス鋼

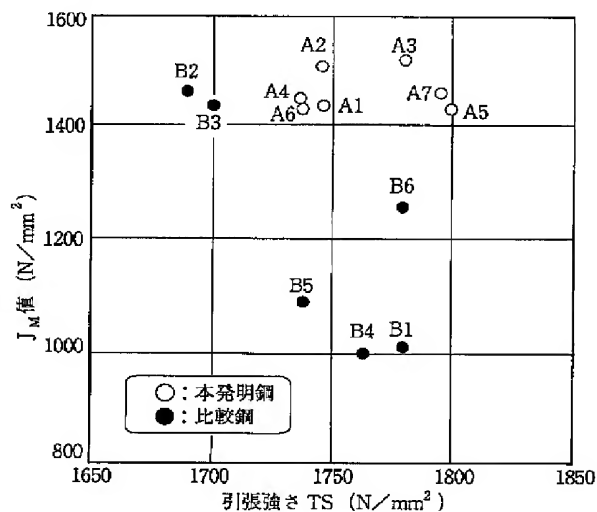
(57) 【要約】

【目的】 高強度で且つ靱性に優れた析出硬化型マルテンサイト系ステンレス鋼を得る。

【構成】 この高強度マルテンサイト系ステンレス鋼は、C:0.08%以下、Si:0.5~2.0%、Mn:3.0%以下、Ni:6.0~10.0%、Cr:12.0~16.0%以下、Cu:0.5%以下、Mo:1.0~3.0%、Co:3.0~6.0%、Ti:0.15~0.70%、N:0.015%以下、S:0.003%以下及びAl:0.30%以下を含有し、式(1)で定義されるD値が2.60以下であり、式(2)で定義されるE値が0.085以下である。

$$D = [Cr\% + 3.5 \times (Ti\% + Al\%) + 1.5 \times Si\% + Mo\%] / [Ni\% + 0.3 \times Cu\% + 0.65 \times Mn\% + 10 \times C\% + 0.2 \times Co\%] \dots \dots$$

(1)

$$E = [Si\% \times Ti\%] / Ni\% \dots \dots (2)$$


1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 C:0.08重量%以下, Si:0.5~2.0重量%, Mn:3.0重量%以下, Ni:6.0~10.0重量%, Cr:12.0~16.0重量%以下, Cu:0.5重量%以下, Mo:1.0~3.0重量%, Co:3.0~6.0重量%, Ti:0.15\*

$$D = [Cr\% + 3.5 \times (Ti\% + Al\%) + 1.5 \times Si\% + Mo\%] / [Ni\% + 0.3 \times Cu\% + 0.65 \times Mn\% + 10 \times C\% + 0.2 \times Co\%]$$

..... (1)

$$E = [Si\% \times Ti\%] / Ni\%$$

..... (2)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、時効処理により強度が大きく上昇し、各種バネ、スチールベルト、構造部材等として使用される韌性に優れた高強度マルテンサイト系ステンレス鋼に関する。

## 【0002】

【従来の技術】析出硬化型マルテンサイト系ステンレス鋼は、時効処理前の硬さが低く、打ち抜き加工性や成形加工性に優れ、溶接軟化抵抗も高い。他方、時効処理後20を施した後では、析出硬化によって高強度を発現する。この特徴を活用して、各種バネ、スチールベルト等として析出硬化型マルテンサイト系ステンレス鋼が使用されている。本出願人も、この種の析出硬化型マルテンサイト系ステンレス鋼として、高強度で且つ韌性に優れたスチールベルト用材料を特公昭59-49303号として紹介した。ここで紹介した析出硬化型マルテンサイト系ステンレス鋼においては、溶体化処理状態や溶接後の熱影響部に多量のオーステナイト相が残留しないようにC, Ti, Mn, Ni, Cr, Cu及びAlの間で成分調整を図っている。これにより、特に溶接部のマルテンサイト化を促進させ、時効処理による強度向上を図っている。また、Moの添加によって韌性を向上させたマルテンサイト系ステンレス鋼を、特開昭60-36649号公報で紹介した。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】特公昭59-49303号や特開昭60-36649号公報で紹介した析出硬※

$$D = [Cr\% + 3.5 \times (Ti\% + Al\%) + 1.5 \times Si\% + Mo\%] / [Ni\% + 0.3 \times Cu\% + 0.65 \times Mn\% + 10 \times C\% + 0.2 \times Co\%]$$

..... (1)

$$E = [Si\% \times Ti\%] / Ni\%$$

..... (2)

## 【0005】

【作用】本発明者等は、特開昭60-36649号公報で紹介した析出硬化型マルテンサイト系ステンレス鋼について更に高い韌性を得るため、種々の調査・研究を行った。その結果、更なる韌性の向上を図るためには、Cu含有量を低く抑えることが重要であることを見出した。しかし、析出硬化元素であるCuの含有量を低く抑えると、時効処理後の強度不足が問題になる。そこで、★50

\*~0.70重量%, N:0.015重量%以下, S:0.003重量%以下及びAl:0.30重量%以下を含有し、式(1)で定義されるD値が2.60以下であり、式(2)で定義されるE値が0.085以下である韌性に優れた高強度マルテンサイト系ステンレス鋼。

※化型マルテンサイト系ステンレス鋼は、強度の面で要求特性を満足するものの、用途によっては要求される韌性を満足しないことがある。析出硬化型マルテンサイト系ステンレス鋼は、多岐にわたる用途で使用され初めている。しかし、スチールベルト等としての用途では、使用条件によっては強度不足や韌性不足が問題になることがある。高い韌性が要求される場合、単にMo添加だけで要求特性を満足させることができない。そのため、更に高強度及び高韌性の鋼材を開発することが要求される。本発明は、このような要求に応えるべく案出されたものであり、合金成分間のバランス、なかでもSi, Ti及びNi間の成分バランスを図ることにより、高強度領域において従来の鋼材では得られなかった優れた韌性を有する析出硬化型マルテンサイト系ステンレス鋼を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の高強度マルテンサイト系ステンレス鋼は、その目的を達成するため、C:0.08重量%以下, Si:0.5~2.0重量%, Mn:3.0重量%以下, Ni:6.0~10.0重量%, Cr:12.0~16.0重量%以下, Cu:0.5重量%以下, Mo:1.0~3.0重量%, Co:3.0~6.0重量%, Ti:0.15~0.70重量%, N:0.015重量%以下, S:0.003重量%以下及びAl:0.30重量%以下を含有し、式(1)及び(2)で定義されるD値及びE値がそれぞれ2.60以下及び0.085以下である。

★Cu含有量を低減した鋼について所定の強度を確保するため、更に調査・研究を重ねた。その結果、Coを添加することによって、従来鋼と同程度或いはそれ以上の強度が得られることを見出した。Co添加は、焼鈍後及び溶接後におけるδフェライトの生成抑制にも有効である。そして、Si, Ti及びNi間で成分をバランスさせるとき、時効処理後に高強度でかつ高い韌性が維持される鋼が得られることを解明した。

【0006】以下、本発明の析出硬化型マルテンサイト系ステンレス鋼に含まれる合金成分及びその含有量について説明する。

C: 0.08重量%以下

鋼の強度を向上させ、且つ高温で生成する $\delta$ フェライト相を抑制する上で有効な元素である。しかし、C含有量が多量になるに従って、焼入れにより生成したマルテンサイト相の硬度が上昇し、冷間加工変形能が低下する。その結果、成形加工性が不十分になると共に、溶体化処理後の冷却でマルテンサイト単相組織を得ることが困難になる。更に、焼鈍状態でTiCの生成を促進させ、靱性を低下させる。そこで、本発明においては、C含有量の上限を0.08重量%に規定した。

【0007】Si: 0.5~2.0重量%

固溶強化能が大きく、マトリックスを強化する作用を呈する。また、Ti及びNiと共に複合添加することによって、時効処理時にSi, Ti, Ni等の元素からなる金属間化合物の微細整合析出が生じ、鋼の強度を向上させる。このとき析出する金属間化合物は、 $\text{Ni}_{16}\text{Ti}_6\text{Si}_7$ で表されるG相である。このような作用は、Si含有量が0.5重量%以上で顕著に現れる。しかし、2.0重量%を超える多量のSiを含有させるとき、 $\delta$ フェライト相の生成が助長され、強度及び靱性が低下する。

Mn: 3.0重量%以下

高温域で $\delta$ フェライト相が生成することを抑制する作用を呈する。しかし、多量のMn添加は、溶接部の靱性低下や溶接作業性低下を引き起こし易い。そこで、本発明においては、Mn含有量の上限を3.0重量%に規定した。

【0008】Ni: 6.0~10.0重量%

析出硬化に寄与するG相として析出すると共に、 $\delta$ フェライト相の生成を抑制する。本発明の合金系においては、時効硬化能を低下させず、高強度で且つ高靱性を維持するため、最低6.0重量%のNi含有が必要である。しかし、10.0重量%を超える多量のNiを含有させるとき、焼入れ以後の残留オーステナイト相の量が増加し、必要とする強度が得られない。

Cr: 12.0~16.0重量%

ステンレス鋼としての耐食性を得るため、少なくとも12.0重量%以上のCrを含有させることが必要である。しかし、16.0重量%を超える多量のCrを含有させると、 $\delta$ フェライト相及び残留オーステナイト相が生成し、溶接部の強度を低下させる原因となる。

【0009】Cu: 0.5重量%以下

析出強化作用を呈する合金元素である。しかし、0.5重量%を超える多量のCuを含有させるとき、高強度化した場合に靱性が顕著に低下する。また、多量のCu添加は、熱間加工性を低下させ、表面割れ発生の原因になる。そこで、本発明においては、Cu含有量の上限を

0.5重量%に規定した。

Mo: 1.0~3.0重量%

析出硬化による強度及び靱性の向上に有効な合金元素である。有効な硬化能を発現するためには、1.0重量%以上のMoを含有させることが必要である。しかし、3.0重量%を超えるMoを含有させても、Mo含有量の増加に見合った強度及び靱性の向上が得られない。しかも、多量のMoを含有させると、 $\delta$ フェライト相の生成が助長され、溶接部の強度が低下し易くなる。

10 【0010】Co: 3.0~6.0重量%

Moとの複合添加により、優れた靱性を維持したままで高強度が得られる。この性質改善は、Coの添加によりMoの固溶限が小さくなり、靱性低下を起こしにくいMo系析出物が生成し易くなることに起因する。また、Mo系析出物により強度の向上が図られるため、靱性低下を引き起こすCu系析出物に依存する必要がなく、結果的に優れた靱性を維持したままで高い強度が得られる。このような効果は、3.0重量%以上のCo含有量で顕著になる。しかし、高価なCoを多量に添加することは、鋼材コストを上昇させる。また、6.0重量%を超えるCo含有量は、残留オーステナイトの生成を助長し、溶接部及びマトリックスの強度を低下させる原因となる。

Ti: 0.15~0.70重量%

析出硬化に寄与するG相を生成する合金元素であり、高強度を得るために0.15重量%以上のTiを含有させることが必要である。しかし、0.70重量%を超えて多量のTiを含有させると、強度の向上が図られるものの、過度の析出硬化反応によって靱性の低下が生じる。

30 【0011】N: 0.015重量%以下

Tiとの親和力が大きく、析出硬化元素として働く有効TiをTiNの生成によって消費する。また、N含有量の増加に応じTiN介在物が多くなり、疲労強度や靱性を低下させる原因となる。したがって、N含有量は低いほど好ましく、本発明においてはN含有量の上限を0.015重量%に規定した。

S: 0.003重量%

MnS等の非金属介在物として鋼中に存在し、疲労強度、靱性、耐食性等に悪影響を与える。この点で、S含有量は低いほど好ましく、上限を0.003重量%に規定した。

Al: 0.30重量%以下

脱酸剤として使用される元素であると共に、Tiと同様に析出硬化にも有効に働く。しかし、Al含有量が0.30重量%を超えると、靱性が低下する傾向がみられる。そこで、本発明においては、Al含有量の上限を0.30重量%に規定した。

【0012】以上の合金元素を含む成分系において、更に式(1)で定義されるD値及び式(2)で定義されるE値を、それぞれ2.60以下及び0.085以下に規

制した。これらの値は、本発明者等による多数の実験から導き出された合金成分間の関係である。

D値：2.60以下

本発明で規定した成分系におけるCr当量/Ni当量の限定式である。D値が2.60を超えるように成分調整されると、均熱温度に鋼材が加熱されたとき多量のδフェライトが生成し、熱間加工性を低下させる。更に、焼鈍後や溶接後においてもδフェライト相が残留し、マトリックス及び溶接部の強度及び靱性を低下させる原因となる。

E値：0.085以下

高靱性を維持するために必要なSi、Ti及びNi間のバランスを表す指標である。E値が0.085を超えるように成分調整されたものでは、時効処理で高強度化したときに靱性が低下する。

【0013】本発明で使用される鋼は、以上の化学成分範囲で溶体化処理後に実質的にマルテンサイト単相組織が生成するように成分調整される。この鋼の残部は、基本的にはFeであるが、不可避免的に混入する不純物を除き、脱硫を目的として添加されたCa、希土類金属、熱間加工性を向上させるために添加された0.01重量%以下のB等を含有することもできる。本発明で規定された合金元素を含有するステンレス鋼は、必要に応じて行われる調質圧延によって良好な形状に成形される。形状特性を改善させるためには、3%以上の圧延率で調質圧延することが好ましい。しかし、圧延率を過度に大きくしても形状改善効果が小さく、却って靱性の低下を引き起こす。したがって、調質圧延する場合には、圧延率を3～50%の範囲で設定する。

【0014】本発明では、疲労予亀裂を付けた試験片の切欠き引張り試験における最大応力 $J_M$ により靱性を評価している。 $J_M$ 値は、従来の切欠き引張り試験に比較

して、合金元素、加工熱処理等の諸因子が靱性に与える影響の詳細な調査を可能にする。この $J_M$ 値が1400N/mm<sup>2</sup>以上であると、強度及び靱性に優れた材料が得られる。焼鈍後のステンレス鋼は、適宜の調質圧延を経て時効処理される。時効処理としては、一般的に析出硬化型鋼で行われている425～550℃で10分以上加熱する熱処理が採用される。時効処理によって、高強度が発現され、 $J_M$ 値が1400N/mm<sup>2</sup>以上の靱性に優れた材料が得られる。 $J_M$ 値が1400N/mm<sup>2</sup>以上であることから、引張り強さも少なくとも1400N/mm<sup>2</sup>以上になっている。たとえば、引張り強さが1650N/mm<sup>2</sup>程度であっても、 $J_M$ 値が1400N/mm<sup>2</sup>以上であれば、相当に優れた靱性が得られる。しかし、1400N/mm<sup>2</sup>未満の $J_M$ 値では、靱性が急激に低下する。すなわち、高強度の領域において高い靱性を得るためには、1400N/mm<sup>2</sup>以上の $J_M$ 値が必要である。

【0015】

【実施例】

20 実施例1：表1に示した成分をもつ各ステンレス鋼について、100kgの鋼塊から熱間圧延を経て板厚6mmの熱延板を製造した。熱延板を切削加工した後、溶体化処理し、次いで圧延率40%の冷間圧延及び1030℃に60秒加熱する焼鈍を施し、更に15%の調質圧延により板厚2mmの鋼帯に成形した。なお、表1におけるAグループは、本発明の対象となる鋼である。他方、Bグループは、比較鋼であり、Ti、Cu、Co等の合金元素含有量或いはD値、E値が本発明で規定した範囲を外れている。

30 【0016】

【表1】

表1: 使用したマルテンサイト系ステンレス鋼の種類

区分	試験番号	合金成分及び含有量 (重量%)										D値	E値
		C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	Ti	Al	N	Co	
本発明鋼	A1	0.029	0.54	0.18	7.3	15.7	1.7	0.17	0.67	0.110	0.010	3.3	2.49
	A2	0.007	0.78	0.24	8.8	12.6	2.4	0.08	0.46	0.036	0.009	3.2	1.85
	A3	0.033	0.91	0.29	7.4	13.0	1.9	0.15	0.52	0.072	0.003	5.7	2.01
	A4	0.038	1.48	0.19	7.2	13.2	1.1	0.33	0.40	0.032	0.012	3.9	2.10
	A5	0.031	1.51	0.21	7.5	13.3	1.4	0.46	0.41	0.042	0.007	3.1	2.13
	A6	0.021	1.83	0.32	6.5	14.3	1.2	0.28	0.30	0.014	0.009	3.5	2.51
	A7	0.018	1.92	0.20	6.4	12.6	2.4	0.17	0.19	0.152	0.007	4.6	2.48
比較鋼	B1	0.050	0.74	0.42	7.3	12.6	2.2	0.09	0.74*	0.021	0.011	3.1	2.13
	B2	0.039	1.47	0.18	7.2	13.8	1.1	0.71*	0.36	0.037	0.007	0.0*	2.34
	B3	0.042	1.51	0.24	7.5	13.6	1.2	0.08	0.40	0.028	0.008	1.8*	2.19
	B4	0.040	1.52	0.18	7.0	13.4	1.3	0.35	0.41	0.031	0.006	3.8	2.21
	B5	0.019	1.71	0.27	6.6	14.5	1.1	0.26	0.34	0.017	0.007	3.2	2.53
	B6	0.018	1.87	0.13	6.8	14.6	2.0	0.21	0.29	0.021	0.008	3.2	2.64*

$$D \text{ 値} = \frac{Cr\% + 3.5 \times (Ti\% + Al\%) + 1.5 \times Si\% + Mo\%}{Ni\% + 0.3 \times Cu\% + 0.65 \times Mn\% + 10 \times C\% + 0.2 \times Co\%}$$

$$E \text{ 値} = \frac{Si\% \times Ti\%}{Ni\%}$$

【0017】時効処理温度400～525℃に1時間加熱する時効処理を15%調質圧延材に施した後、硬さ、引張り強さ、J<sub>M</sub> 値等の機械的性質を調べた。J<sub>M</sub> 値の測定には、図1に示す試験片1を使用した。試験片1は、長さ160mm及び幅45mmの矩形状に成形し、それぞれの両端から28mmの位置に直径16mmの円形孔2、3を穿設した。また、試験片1の中央部に直径\*50

\*4mmの中心孔4を穿設し、中心孔4から幅方向に延びた長さ2.5mm及び幅0.3mmのノッチ5、6を放電加工により切り込んだ。そして、疲労試験機で長さ3.5mmの疲労予亀裂7、8を導入した。この試験片1を使用した切欠き引張り試験は、亀裂の発生及び進展抵抗が同時に評価される従来の切欠き引張り試験と異なり、亀裂の展開のみが評価できる。また、疲労予亀裂

7, 8への応力集中度が従来の切欠き引張り試験片に比較して高いことから、亀裂底における材料の靱性がより厳しく評価される。ほぼ最高の強度が得られる525℃時効材の測定結果を表2に、 $J_M$  値を引張り強さTSで\*

\*整理した結果を図2に示す。なお、図2における白丸は本発明鋼、黒丸は比較鋼である。

【0018】

【表2】

表2: 各マルテンサイト系ステンレス鋼の特性

区分	試験番号	時効前硬さ $H_1$ (HV)	時効後硬さ $H_2$ (HV)	時効による硬化量 $\Delta H = H_2 - H_1$	引張り強さTS N/mm <sup>2</sup>	最大応力 $J_M$ 値 N/mm <sup>2</sup>	$J_M$ / TS比
本発明鋼	A1	298	528	230	1745	1448	0.83
	A2	307	529	222	1744	1518	0.87
	A3	321	542	221	1778	1529	0.86
	A4	330	525	195	1735	1458	0.84
	A5	329	542	213	1800	1440	0.80
	A6	329	528	199	1736	1441	0.83
	A7	341	545	204	1793	1470	0.82
比較鋼	B1	314	539	225	1779	1014	0.57
	B2	320	511	191	1688	1469	0.87
	B3	326	501	175	1700	1445	0.85
	B4	332	538	206	1762	1004	0.57
	B5	323	527	204	1738	1095	0.63
	B6	334	539	205	1779	1265	0.71

【0019】表2及び図2から明らかなように、本発明に従ったAグループの鋼は、何れも引張り強さが1700N/mm<sup>2</sup> 以上であり、 $J_M$  値も1400N/mm<sup>2</sup> 以上の高い値を示している。他方、Bグループの鋼のうち、Ti含有量が0.70重量%を超えるB1、各合金成分は本発明で規定した要件を満足するものの、E値が0.085を超えるB4及びB5、同様に各合金成分は※50

※本発明で規定した要件を満足するものの、D値が2.6を超えるB6等は、Aグループの鋼とほぼ同等の強度を示すが、 $J_M$ 値が1400N/mm<sup>2</sup> より低くなっており、靱性に劣ることが判る。また、Co含有量の低いB2及びB3は、 $J_M$  値が1400N/mm<sup>2</sup> 以上になっているものの、引張り強さが1700N/mm<sup>2</sup> 以下と低くなっている。また、本発明に従ったAグループの鋼

## 1 1

は、時効処理前の状態で何れも従来の析出硬化型鋼とはほぼ同程度の硬さを呈していた。このことは、従来のマルテンサイト鋼の加工と同様な加工技術によって本発明鋼に各種の加工をを施すことが可能であることを示す。

## 【0020】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明においては、C、Si、Mn、Ni、Cr、Cu、Mo、Co、Ti等の成分調整を図ると共に、Ni、Si及びTiの間の成分バランスを適正化し、更にD値を2.60以下、E値を0.085以下に設定している。これによ

## 1 2

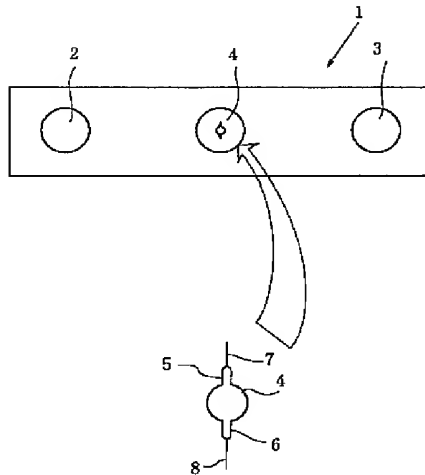
り、時効処理後に高強度を維持しつつ、従来よりも更に靱性を向上させた材料が得られる。得られた析出硬化型マルテンサイト系ステンレス鋼は、従来鋼と同等の強度が要求され、更に高い靱性が要求される各種バネ、スチールベルト、その他の構造材料として使用される。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 靱性を評価する指標 $J_M$ 値の測定に使用した試験片

【図2】 引張り強さTSと $J_M$ 値との関係を表したグラフ

【図1】



【図2】

